

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08339798 A**

(43) Date of publication of application: **24.12.96**

(51) Int. Cl

H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/58
H01M 10/40

(21) Application number: **07168157**

(22) Date of filing: **09.06.95**

(71) Applicant: **NISSHINBO IND INC**

(72) Inventor: **SAITO KAZUO**
HAGIWARA ATSUSHI
ISHIMATSU TAKESHI

(54) **NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, MANUFACTURE OF SAME AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a good non-aqueous electrolyte secondary battery having high conductivity with a high capacity property and without short-circuiting due to a cause of dendrite.

CONSTITUTION: After a component, glasslike carbonized or graphitized by burning, is applied to a surface on high conductive carbon powder, burning is performed at 500 to 3000°C under the atmosphere of non-oxidation. In this way, a negative electrode for a

non-aqueous electrolyte secondary battery using a non-aqueous electrolyte, constituted by a grain formed by providing a glasslike carbonized graphitized layer in at least partly the surface of high conductive carbon powder to contain a lithium ion, is obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-339798

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/04			4/04 A
	4/58			4/58
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-168157	(71) 出願人	000004374 日清紡績株式会社 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月9日	(72) 発明者	齊藤 一夫 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	萩原 敦 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(72) 発明者	石松 毅志 東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清 紡績株式会社東京研究センター内
		(74) 代理人	弁理士 小林 雅人 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極、該負極の製造方法及び該負極を使用した非水電解質二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高電導性且つ高容量性で、しかもデントライトが原因となる短絡のない良好な非水電解質二次電池を得ることのできる負極。

【構成】 焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を高導電性炭素粉末の表面に適用した後に、非酸化性雰囲気下で500℃～3000℃で焼成することにより、前記高導電性炭素粉末の表面の少なくとも一部分に、ガラス状炭素化乃至黒鉛化した層を設けてなる粒子から構成される、リチウムイオンを含有する非水電解質を使用する非水電解質二次電池用の負極。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを含有する非水電解質を使用する非水電解質二次電池用の負極であって、焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を高導電性炭素粉末の表面に適用した後に、非酸化性雰囲気下で 500℃～3000℃で焼成することにより、前記高導電性炭素粉末の表面の少なくとも一部分に、ガラス状炭素化乃至黒鉛化した層を設けてなる粒子から構成されることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項 2】 焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分は、有機物である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 3】 有機物が、ポリカルボジイミド樹脂、フェノール樹脂、ピッチ、コールタール、コークス、フラン樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル、レーヨン、ポリクロロアクリロニトリル等の内から選ばれた少なくとも 1 種の有機物である請求項 2 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 4】 高導電性炭素が、固有抵抗値で 2500Ω・cm 以下のものである請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 5】 高導電性炭素が、膨張黒鉛、グラファイト、ケッチェンブラック、カーボンブラック、アセチレンブラック又はガラス状炭素等の内から選ばれた少なくとも 1 種の高導電性炭素である請求項 4 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 6】 ガラス状炭素化乃至黒鉛化した層が、0.1μm 乃至 10μm の厚みを有する請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 7】 高導電性炭素粉末の表面の少なくとも一部分にガラス状炭素化乃至黒鉛化した層を設けてなる粒子をバインダーで結着することにより得られる請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 8】 ガラス状炭素化乃至黒鉛化した層が有機物を焼成することにより形成されたものであり、且つ、高導電性炭素が、該有機物の焼成温度より低い温度で焼成されたガラス状炭素である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 9】 焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を高導電性炭素粉末の表面に適用した後に、非酸化性雰囲気下で 500℃～3000℃で焼成することにより、前記高導電性炭素粉末の表面の少なくとも一部分に、ガラス状炭素化乃至黒鉛化した層を設けてなる粒子とし、該粒子を成形することを特徴とする非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項 10】 焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分は、有機物である請求項 9 に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項 11】 有機物が、ポリカルボジイミド樹脂、フェノール樹脂、ピッチ、コールタール、コークス、フ

ラン樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル、レーヨン、ポリクロロアクリロニトリル等の内から選ばれた少なくとも 1 種の有機物である請求項 10 に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項 12】 高導電性炭素が、固有抵抗値で 2500Ω・cm 以下のものである請求項 9 に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項 13】 高導電性炭素が、膨張黒鉛、グラファイト、ケッチェンブラック、カーボンブラック、アセチレンブラック又はガラス状炭素である請求項 12 に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項 14】 高導電性炭素粉末 100 重量部に対して、焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を 20 重量部～500 重量部適用する請求項 9 に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項 15】 ガラス状炭素化乃至黒鉛化した層が、0.1μm 乃至 10μm の厚みを有する請求項 9 に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項 16】 高導電性炭素粉末の表面の少なくとも一部分にガラス状炭素化乃至黒鉛化した層を設けてなる粒子をバインダーで結着する請求項 9 に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項 17】 高導電性炭素が、焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を焼成する温度よりも低い温度で焼成して得られたガラス状炭素である請求項 9 に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項 18】 請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極と、リチウムイオンを含有する非水電解質及び充放電に対し可逆性の正極からなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解質二次電池用の負極とその製造方法、及び前記負極を用いた非水電解質二次電池に関するものであり、更に詳しくは、電極内での内部抵抗を低減することにより、高導電性且つ高容量性で、しかもデントライトが原因となる短絡のない良好な非水電解質二次電池用の負極、その製造方法及び前記負極を用いた非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 金属リチウムを負極とする非水電解質二次電池は、起電力が高く、従来の鉛蓄電池やニッケルカドミウム二次電池に比べ、高エネルギー密度の二次電池とすることができるものと期待されているが、金属リチウムを負極に用いた場合、充電時にデントライトが発生し、電池内部で短絡を起こしやすく、二次電池とした場合の寿命を短くしてしまうという問題点があった。

【0003】 又、フラン樹脂（特開平 2-66856 号公報参照）或いはコークス（特開平 3-143230 号公報参照）を焼成したものや、天然黒鉛、更には炭素材

料に酸を添加して加熱分解し炭素化もしくは黒鉛化したもの（特開平6-44959号公報参照）を負極とすることが提案されているが、フラン樹脂やコークスを800℃から1500℃の間で焼成した材料では、電気伝導率が低いために内部抵抗が高く、二次電池とした場合に微小電流しか放電できないという問題点があり、又、天然黒鉛や、炭素材料に酸を添加して加熱分解し炭素化若しくは黒鉛化した材料を負極として用いた場合は、電気伝導率が高いものの、充放電の繰り返しにより生じる層間化合物のために、二次電池とした場合のサイクル寿命が短いという問題点を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の欠点を克服し、電極内での内部抵抗を低減することにより、高電導性且つ高容量性で、しかもデントライトが原因となる短絡のない良好な非水電解質二次電池を得ることのできる負極、その製造方法及び前記負極を用いた非水電解質二次電池を提供することを主たる目的としてなされた。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明が採用した非水電解質二次電池用負極は、リチウムイオンを含有する非水電解質を使用する非水電解質二次電池用の負極であって、焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を高導電性炭素粉末の表面に適用した後に、非酸化性雰囲気下で500℃～3000℃で焼成することにより、前記高導電性炭素粉末の表面の少なくとも一部分に、ガラス状炭素化乃至黒鉛化した層を設けてなる粒子から構成されることを特徴とするものであり、同様に本発明が採用した非水電解質二次電池用負極の製造方法は、焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を高導電性炭素粉末の表面に適用した後に、非酸化性雰囲気下で500℃～3000℃で焼成することにより、前記高導電性炭素粉末の表面の少なくとも一部分に、ガラス状炭素化乃至黒鉛化した層を設けてなる粒子とし、該粒子を成形することを特徴とするものであり、更に、本発明が採用した非水電解質二次電池は、前記非水電解質二次電池用負極と、リチウムイオンを含有する非水電解質及び充放電に対し可逆性の正極からなることを特徴とするものである。

【0006】すなわち、本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、高導電性の炭素粉末の表面を例えば有機物で被覆して非酸化性雰囲気下で焼成することにより、前記炭素粉末表面の少なくとも一部に炭素化乃至黒鉛化した高電気容量性の層を設ければ、電極の内部抵抗が低く、且つ、経時的な電気容量の減少が小さい、即ちサイクル寿命が長い二次電池とすることのできる非水電解質二次電池用負極を得られるのではないかとこの着想を得、更に研究を続けた結果、本発明を完成させたものである。

【0007】以下に本発明を具体的に説明する。

【0008】本発明の負極は、リチウムイオンを含有する非水電解質を使用する非水電解質二次電池用の負極であり、この負極は、上述のように高導電性炭素粉末の表面の少なくとも一部分に、ガラス状炭素化乃至黒鉛化した層を設けてなる粒子から構成される。

【0009】上記粒子を得るために本発明で使用する高導電性炭素としては、その固有抵抗値で2500Ω・cm以下のものを挙げることができ、従来公知のものから選択することができる。このような高導電性炭素としては、膨張黒鉛、グラファイト、ケッチェンブラック、カーボンブラック、アセチレンブラック、ガラス状炭素等を例示することができ、本発明では、これらの高導電性炭素による粉末は、単独でも、それらの二種以上を混合して使用しても差し支えない。

【0010】又、上記高導電性炭素粉末の粒子径としては、特に限定されるものではないが、例えば10nmないし100μmという範囲を例示することができる。

【0011】上記高導電性炭素粉末の表面の少なくとも一部分にガラス状炭素化乃至黒鉛化した層を設けるには、焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を該高導電性炭素粉末の表面に適用し、得られた粉末を焼成すればよい。

【0012】上記焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分としては、有機物を挙げるができる。このような有機物としては、ポリカルボジイミド樹脂、フェノール樹脂、メソフェーズピッチ、コールタール、コークス、フラン樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル、レーヨン、ポリクロロアクリロニトリル等を例示することができ、これらの有機物は、単独でも、それらの二種以上を混合して使用しても差し支えない。

【0013】上記焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を高導電性炭素粉末の表面に適用するには、当該成分、例えば有機物を溶液に調製し或いは溶解して、前記高導電性炭素粉末の表面に付着させ或いは被覆すればよく、溶液に調製する場合の溶媒は、使用する樹脂に応じて適宜選択すればよい。

【0014】前記高導電性炭素粉末とガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分との量比としては、高導電性炭素粉末100重量部に対してガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分20重量部乃至500重量部という範囲を挙げる事ができ、ここでガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分が20重量部より少ないと、高導電性炭素粉末上に付着し或いは被覆される成分が少なくなり、その結果、二次電池とした場合のサイクル寿命が低下する傾向があり、500重量部より多いと、電極の内部抵抗が極端に増大するという問題が生じる。

【0015】又、上記有機物を溶液に調製して使用するときのガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分と溶媒との量比は、ガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分100重量部

に対して100重量部から2000重量部を上げることができ、溶媒が100重量部より少ないと、混合物の流動性が不足してガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分が高導電性炭素粉末表面に十分に行き渡らず、2000重量部より多いと、ガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分と高導電性炭素との密度差により混合が均一に行われないので、以下に説明する工程で製造する、高導電性炭素粉末の表面にガラス状炭素乃至黒鉛化した層を設けた粒子の歩留りが悪くなる。

【0016】高導電性炭素粉末とガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分、例えば有機物溶液或いは溶融状態の有機物とを混合する手段としては、従来公知の方法に従えばよく、例えば攪拌羽による混合、レディグミキサー、ヘンシェルミキサー、スタティックミキサー、アイリッシュミキサー等のミキサーによる混合、又はボールミル、ロールプレス等を用いて、ペースト状或いは塊状の混合物を得、スプレードライヤーでこの混合物を噴霧乾燥することにより、ガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分が付着し或いは被覆された粒状の高導電性炭素粉末を容易に得ることができる。

【0017】次に、高導電性炭素粉末表面上にガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分が付着し或いは被覆されたペースト状物、塊状物、或いは粒状物を焼成し、ガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分をガラス状炭素乃至は黒鉛化するのであるが、このときの雰囲気ガスは、窒素、アルゴン又は真空中等の非酸化性雰囲気であればよく、焼成温度としては500℃～3000℃、好ましくは、700℃～1500℃という範囲を例示することができ、500℃より低い焼成温度の場合には、電気容量の低下の度合いが著しく大きくなり、二次電池とした場合にサイクル寿命が短くなるという問題を生じ、又、3000℃より高い焼成温度の場合は、焼成炉の消耗が著しくなり現実的ではない。

【0018】又、ガラス状炭素の導電性は、それを製造する焼成温度が高いほど高くなり、電池としたときの電気容量が低くなるので、高導電性炭素粉末としてガラス状炭素を使用する場合は、表面に付着させたガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を焼成する温度よりも低い温度で焼成したガラス状炭素を選択することにより、高導電性のガラス状炭素粉末の表面の少なくとも一部に前記粉末よりも電気容量の高いガラス状炭素の層を設けたものを得ることができる。

【0019】尚、前記高導電性炭素粉末の表面の少なくとも一部分に設けられたガラス状炭素化乃至黒鉛化した層の厚みとしては、0.1μm乃至10μmという範囲を例示することができる。

【0020】而して、上記の高導電性炭素粉末表面上にガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分が付着し或いは被覆されたもののうち、ペースト状物或いは塊状物のものを焼成した場合、得られる焼成品は塊状物となるので、一

般的な粉碎機で粉碎し、焼成品の粒子を0.1～100μm、好ましくは1～10μmの大きさの範囲に分級すればよい。

【0021】粉碎して得られる粒子は、高導電性の炭素粉末の表面の少なくとも一部にガラス状炭素化乃至は黒鉛化した高容量性の層を設けたものであるが、焼成し収縮した後の大きさが適切な範囲になる場合は、粉碎、分級の必要はなく、得られる粒子は高導電性の炭素粉末の表面全体にガラス状炭素化乃至は黒鉛化した高容量性の層を設けたものとなる。

【0022】このようにして得られた焼成品粒子を、例えばバインダーで結着すること等により成形すれば、非水電解質二次電池の負極として使用することができるが、この際のバインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の反応性の低い樹脂を挙げることができ、焼成品粒子に上記樹脂粉末を少量混合して加圧加熱成形することにより、焼成品粒子同士が上記樹脂を介してその表面の一部で結着した構造の電極を得ることができる。

【0023】そして、上記電極を負極として箔状或いは板状のアルミニウム、ニッケル、銅等の集電体に固着し、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbO_5 、 Cr_2O_5 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiFeO_2$ 等を正極とし、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 等を溶解したエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン単体又は混合液を電解液とすることにより、非水電解質二次電池を得ることができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。

【0025】実施例1～6

表1に示した組成に従い、膨張黒鉛とポリカルボジイミド樹脂にテトラクロロエチレン100重量部を混合し、この混合物をアルゴンガス雰囲気下で表1に示した温度で焼成した。これらの焼成品を粉碎機で粉碎し、1～10μmに分級した。得られた焼成品粒子8gにテトラフロロエチレン粉末0.2gを混合し、この混合物を10mm角に加圧成形して負極とし、1mol/lの過塩素酸リチウムをエチレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒（体積比1：1）に溶解したものを非水電解液とし、更に、 $LiCoO_2$ 粉末8gにテトラフロロエチレン粉末0.2gを混合し、この混合物を10mm角に加圧成形して正極として、二次電池を構成した。作製した電極に1kHzの交流電流を流すことにより内部抵抗を測定し、又、作製した二次電池に2mAで充放電して放電容量を測定し、1サイクル目と500サイクル目の放電容量より容量減少率を算出した結果を表1に示した。これらの電極の内部抵抗は低く、二次電池の電気容量の減少率も低かった。

【0026】実施例7及び8

表1に示した組成に従い、膨張黒鉛とフェノール樹脂にメタノール100重量部を混合し、この混合物をアルゴンガス雰囲気下で表1に示した温度で焼成した。これらの焼成品を粉砕機で粉砕し、更に1~10 μ mに分級した。得られた焼成品粒子を用いて実施例1と同様にして二次電池を構成し、これらの電極の内部抵抗と二次電池の電気容量の減少率を測定し、結果を表1に示した。これらの電極の内部抵抗は低く、二次電池の電気容量の減少率も低かった。

【0027】実施例9及び10

*表1に示した組成に従い、膨張黒鉛とビッチにテトラクロロエチレン100重量部を混合し、この混合物をアルゴンガス雰囲気下で表1に示した温度で焼成した。これらの焼成品を粉砕機で粉砕し、更に1~10 μ mに分級した。得られた焼成品粒子を用いて実施例1と同様にして二次電池を構成し、これらの電極の内部抵抗と二次電池の電気容量の減少率を測定し、結果を表1に示した。これらの電極の内部抵抗は低く、二次電池の電気容量の減少率も低かった。

【0028】

【表1】

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
高導電性炭素粉末 膨張黒鉛 ケッチェンブラック ガラス状炭素	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
有機物 ポリカルボジイミド フェノール樹脂 ビッチ	500	500	100	100	20	20	100	100	100	100
焼成温度 (°C)	700	1500	700	1500	700	1500	700	1500	700	1500
内部抵抗 (Ω)	10.1	8.3	7.2	5.1	5.2	2.3	8.6	7.8	8.9	8.2
容量減少率 (%)	2.1	2.1	1.8	1.9	2.1	2.8	3.9	4.1	4.2	4.5

尚、表における組成比は重量部を表す（表2において同様である。）。

【0029】実施例11及び12

表2に示した組成に従い、ケッチェンブラックとポリカルボジイミド樹脂にテトラクロロエチレン100重量部を混合し、この混合物をアルゴンガス雰囲気下で表1に示した温度で焼成した。これらの焼成品を粉砕機で粉砕し、更に1~10 μ mに分級した。得られた焼成品粒子を用いて実施例1と同様にして二次電池を構成し、これらの電極の内部抵抗と二次電池の電気容量の減少率を測定し、結果を表2に示した。これらの電極の内部抵抗は低く、二次電池の電気容量の減少率も低かった。

【0030】実施例13及び14

表2に示した組成に従い、2000°Cで焼成したガラス状炭素とポリカルボジイミド樹脂にテトラクロロエチレン100重量部を混合し、この混合物をアルゴンガス雰囲気下で表2に示した温度で焼成した。これらの焼成品を粉砕機で粉砕し、更に1~10 μ mに分級した。得られた焼成品粒子を用いて実施例1と同様にして二次電池を構成し、これらの電極の内部抵抗と二次電池の電気容量の減少率を測定し、結果を表2に示した。これらの電極の内部抵抗は低く、二次電池の電気容量の減少率も低かった。

【0031】比較例1~4

表2に示した組成に従い、膨張黒鉛とポリカルボジイミド樹脂にテトラクロロエチレン100重量部を混合し、この混合物をアルゴンガス雰囲気下で表2に示した温度で焼成した。これらの焼成品を粉砕機で更に粉砕し、1 ※

※~10 μ mに分級した。得られた焼成品粒子を用いて実施例1と同様にして二次電池を構成し、これらの電極の内部抵抗と二次電池の電気容量の減少率を測定し、結果を表2に示した。有機物100重量部に対して高導電性炭素粉末が10重量部以下或いは800重量部以上では、内部抵抗が高く、容量減少率も大きかった。又、焼成温度が500°C以下或いは3000°Cを越える場合も内部抵抗が高く、容量減少率も大きかった。

【0032】比較例5及び6

ポリカルボジイミド樹脂を表2に示した温度で実施例1と同様にして焼成し、粉砕機で粉砕し更に1~10 μ mに分級した。得られた焼成品粒子を用いて実施例1と同様にして二次電池を構成し、これらの電極の内部抵抗と二次電池の電気容量の減少率を測定し、結果を表2に示した。実施例1~6における焼成品粒子表層を構成するガラス状炭素のみからなる粒子では内部抵抗が高く、容量減少率も大きかった。

【0033】比較例7

膨張黒鉛を表2に示した温度で実施例1と同様にして焼成し、粉砕機で粉砕し更に1~10 μ mに分級した。得られた焼成品粒子を用いて実施例1と同様にして二次電池を構成し、電極の内部抵抗と二次電池の電気容量の減少率を測定し、結果を表2に示した。高導電性炭素粉末のみからなる粒子では内部抵抗は低いものの、容量減少率は大きかった。

【0034】

【表2】

	実測例				比較例						
	11	12	13	14	1	2	3	4	5	6	7
高導電性炭素粉末 即型炭粉 ケッチェンブラック ガラス状炭素	100	100	100	100	100	100	100	100			100
有機物 ポリカルボニミド フェノール樹脂 ピッチ	100	100	100	100	2000	10	100	100	100	100	
焼成温度 (℃)	700	1500	700	1500	700	700	400	3500	700	1500	700
内部抵抗 (Ω)	7.5	5.8	9.0	8.2	35.2	46.8	810	100	46.2	29.4	4.9
容量減少率 (%)	2.0	2.2	4.3	4.9	5.1	60.2	97.0	90.6	70.1	82.4	70.5

【0035】

【発明の効果】本発明の非水電解質二次電池用負極は、リチウムイオンを含有する非水電解質を使用する非水電解質二次電池用の負極であって、焼成することによりガラス状炭素化乃至黒鉛化する成分を高導電性炭素粉末の表面に適用した後に、非酸化性雰囲気下で500℃～3000℃で焼成することにより、前記高導電性炭素粉末 *

* の表面の少なくとも一部分に、ガラス状炭素化乃至黒鉛化した層を設けてなる粒子から構成されるから、これを非水電解質二次電池に使用した場合は、電極内での内部抵抗を低減することにより、高導電性且つ高容量性で、しかもデントライトが原因となる短絡のない良好な非水電解質二次電池を得ることができる。